

1/9/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000829477

WPI Acc No: 1971-71186S/197145

Polyester prodn by dialkyl aromatic dicarboxylate
alcoholysis - and polycondensation using catalyst contg metal salt &
group vcpd

Patent Assignee: IMPERIAL CHEM IND LTD (ICIL)

Number of Countries: 004 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No.	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2119704	A				197145	B
NL 7105372	A				197145	
JP 46005395	A				197150	
FR 2086254	A				197211	

Priority Applications (No Type Date): GB 7019286 A 19700422

Abstract (Basic): DE 2119704 A

Film- and fibre-forming light-coloured polyesters with low
yellowing are produced by 2-step process; (1) alcoholysis of a mix
containing a dialkyl ester of an aromatic dicarboxylic acid and a
dihydric alcohol and (2) polycondensation of bi-ester formed from
dihydric alcohol and the aromatic dicarboxylic acid, where both st
take place in the presence of a catalyst system which consists of
mixture of (a) a metal salt containing the anion of a weak acid,
including oxide, and (b) a cpd. $X_3-O-ZX_1X_2(=O)$ (where X_1 is -R or
 X_2 is R and X_3 is H or R, and R is a monovalent opt. substd.
hydrocarbyl, and Z is a Group VB element with atomic No. above 7).

Pref. R has 1 - 8C, and Z is P, suitable P cpds. being dialkyl
alkyl phosphonates.

Title Terms: POLYESTER; PRODUCE; AROMATIC; ALCOHOLYSIS; POLYCONDENSATI
CATALYST; CONTAIN; METAL; SALT; GROUP

Derwent Class: A23; A51; A74

International Patent Class (Additional): C08G-017/15

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A06; A02-A07A; A05-E01A

Polymer Fragment Codes (PF):

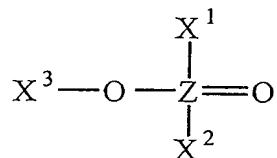
001 01- 081 143 144 155 163 166 169 170 171 239 262 278 293 344 34
44& 516 518 682 689 693 721 722

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

© 2003 The Dialog Corporation

Claim:

A 2-stage process for producing high-molecular polyesters by (1) ester-exchange reaction of a mixture containing a dialkyl ester of an aromatic dicarboxylic acid and a divalent alcohol and (2) the subsequent polycondensation reaction of the formed bis(divalent alcohol) ester of the aromatic dicarboxylic acid, wherein the 2-stage reactions are carried out in the presence of a catalyst consisting of a mixture of a weakly acidic anion-containing metal salt including an oxide thereof and a compound represented by the formula:



wherein X^1 is $-R$ or $-OR$, X^2 is R , X^3 is H or R , and R is a monovalent hydrocarbon group or a substituted derivative of the hydrocarbon group, and Z is an element in the group V8 having a larger atomic number than 7.

Examples 20-22

Polymers of examples 20-22 were synthesized by using metal catalysts and phosphorus compounds. Time for completion of the trans-esterification of each example was varied with each other and the time was listed in Table below. In each example, 0.5% of titanium dioxide was added as matting agent.

Example No.	phosphorus compound	metal compound	amount of metal compound based on DMT (%)	moles of phosphorus compound per 1 mol of metal compound	E.I.(time of transesterification) (min)	IV	
						20	21
20	Me ₂ P(O)OH	Al(acac) ₃	0.036	3	1080	0.72	0.73
21	(EtO)2P(O)Et	La(Ac) ₃	0.022	3	120	0.80	
22	(EtO)2P(O)Et	Cd(Ac) ₂ H ₂ O	0.023	2	150		

優先権主張

国名 英国
出願日 1970年4月22日

(2000A)

特許出願日 昭和46年4月22日

特許出願官 英本国 学院

1. 発明の名称

ポリエスチル類の製造法

2. 発明者

住所 英国ヨークシャー州ハロゲート、バーン・42番
ブリッジ・スプリング・レイン 43番、
"ベックフィールド" 山崎
氏名 ジェームス・アンガス・ウイルソン・レイド
住所 英国チエシャー州ターボーレイ、
チャーチル・ドライブ 40番
氏名 ピーター・フレデリック・ジャクソン

3. 特許出願人

住所 英国ロンドン市エス・ダブリュー 1番
ミルバンク、イムペリアル・ケミカル・ペラス
(番地なし)
名称(961) イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・
リミテッド
代表者 エイ・エイ・ミース
国籍 英国

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル205号室
電話 東京(03)6641番(大代表)
氏名 (2770) 斎藤士郎 岩崎三郎 (外2名)

46 025770

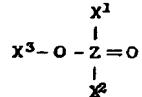
明細書

1. [発明の名称]

ポリエスチル類の製造法

2. [特許請求の範囲]

① 芳香族ジカルボン酸のジアルキルエスチルと
2価アルコールとを含む混合物のエステル交換反
応および②生成した該芳香族ジカルボン酸のビス
(2価アルコール)エスチルのその後に既く重複
反応による2段法であつて、該2段反応はいず
れも酸化物を含めて弱酸性アニオンを含有する金
属塩と式



(式中、 X^1 は-Rまたは-OR、 X^2 はR、 X^3 はR
またはRであり、Rは1価の炭化水素基または炭酸

(1)

② 特願昭46-25770 ① 特開昭46-5395

④ 公開昭46(1971)1129

審査請求 無

⑨ 日本国特許庁

⑩ 公開特許公報

厅内整理番号

6637 45
6417 43
6417 43

⑪ 日本分類

26 D6
16 C61
16 C613

化水素基の置換群体であつて、Zは7より大き
な原子番号をもつ第VIB族の元素である)の化合
物との混合物からなる触媒系の存在下で行われる、
高分子ポリエスチル類の2段製造方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は芳香族ジカルボン酸類および2価アル
コール類の高分子ポリエスチル類の製造に関する
ものである。

芳香族ジカルボン酸類および2価アルコール類
の高分子ポリエスチル類は、物理的および化学的
性質の望ましい組合せをもつたフィルム類、繊維
類および成形品類に変えることができる有用な熱
可塑性材料であることが知られている。そのよう
なポリエスチル類の例としては、例えば、チレフ
タル酸または1,2-ジ(アカルボキシフェノキ

(2)

シ) エタンおよびエチレン glycol またはブタ
ン-1,4-ジオールまたは1,4-ジヒドロキシメ
チルシクロヘキサンから製造されるポリエステル
類がある。これらはポリエステル類の製造のため
に多数の方法が選択されたが、しかし一般にこれ
らの方法は、芳香族ジカルボン酸のビス(2
アルコール)エステルの生成およびこの中間物の
高分子ポリエステルへの重結合を経て進行し、そ
の間減圧下溶融状態で加熱することにより2
アルコールの損失をともなう。該ビスエステルは通
常芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2
アルコールとの反応(一般にエステル交換反応
とよばれる)により生成される。

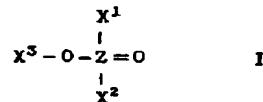
該エステル交換方法および重結合による高分子
ポリエステルへの転変換の両方とも、一般に金属

(3)

のビス(2
アルコール)エステルからなること
が好ましい。

本発明によれば、(1)芳香族ジカルボン酸のジア
ルキルエステルと2
アルコールとを含む混合物
のエステル交換および(2)生成した該芳香族ジカル
ボン酸の該ビス(2
アルコール)エステルのそ
の後に続く重結合による高分子ポリエステル類製
造の2段法において、該2段反応は両方とも、酸
化物を含めて酸性アニオンを含有する金属塩と

式I



(式I中、 X^1 は-Rまたは-OR、 X^2 はRで X^3 は
HまたはRであり、Rは1
価の炭化水素基または
該炭化水素基の置換基である)の化合物との

(5)

特開 昭46-5395 00
鋼またはそれらの誘導体である触媒膜の使用により促進することができる。大抵のありきたりの方法では、エステル交換と重結合に対し異つた触媒膜が使用されている。本発明者らは本発明に従つて、初めの該エステル交換反応に対しておよびその後に続く該重結合に対して單一の触媒を使用する方法を提供する。

通常、該重結合可能な材料は、実質上率1種
またはそれ以上の芳香族ジカルボン酸鋼のビス
(2
アルコール)エステル類からなることが好
ましい。しかしながら少數度の他の重結合可能な
材料の存在は、所望ならば、例えば染色性を改善
するために、許容されるであろう。通常、該重結合
可能な混合物の少なくとも85モル%、好ましくは
少なくとも95モル%は芳香族ジカルボン酸

(4)

混合物からなる触媒系の存在下で行なわれる。

Rの好ましい例は、アルキルがシクロアルキル
を含む場合のアルキル、アルカリル基類である。
好ましくはRは、例えばメチル、エチル、プロピ
ル異性体、ブチル異性体、ヘキシル、シクロヘキ
シル、オクチルおよびベンジルにおけるように1
~8個の炭素原子をもつ。しかしながら、Rは8
個以下の炭素原子を含むことが好ましい一方、R
に例えばデシル、ドデシルおよびナフチルにかけ
るよう8個より多い炭素原子が存在することが
許されないわけではない。Rにおける水素原子の
1個またはそれ以上が、所望ならば、他の1個の
複数の原子または基、例えばヘライド、-NR' R'
、-NO₂、-COOR'、-COOR'、-COR'、-OR'
、-SO₂OR'または-OSO₂R' (この場合R'および

(6)

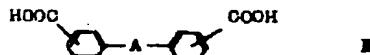
R'' のかのものは水素または、例えば1~6個の炭素原子をもつ1価の炭化水素基である)によつて置換されていてもよい。もし該族族が該直結合可能な混合物と反応することを避けなければならなければ、該族族の置換された基(たとえあつても)にはツエレビチノフ水素がないことが好ましい。Zは7より大きな原子番号をもつ第VIB族元素である。好ましくはZは鉄または、程度は劣るが、鉄素であるが、しかし第VIB族の鉄または鉄素よりも重い元素の使用も許されないわけではない。

非常に適当な鉄化合物膜は、該族族のアルキル基(同一または異ついていてもよい)が1~6個、好ましくは1または2個の炭素原子を含むジアルキルアルキル鉄酸エステル膜である。ジメチル

(II)

本発明に従つて、これらの触媒を、主としてはまたは完全に芳香族ジカルボン酸のビス(2個アルコール)エステル膜からなる直結合可能な混合物の高分子ポリマーの製造を促進するために使用することができる。

本発明は特にポリエステル膜の製造に応用することができ、その場合該ジカルボン酸は少なくとも80モル%テレフタル酸であるが他の芳香族酸膜もまた使用することができる。他の芳香族ジカルボン酸の例は、イソフタル酸および例えば式



(式III中、Aは直鎖直鎖または反応条件下では不活性である2個の原子もしくは基である)によつて表わされる二級ジカルボン酸膜を含む。

(9)

特開 昭46-5395 (9)

テルフェ酸エステルが特に好ましい。

該金属塩膜における好ましい金属類は、亜鉛(Zn^{2+})、マンガン(Mn^{2+} および Mn^{3+})、ランタン(La^{3+})、カルシウム(Ca^{2+})、カドミウム(Cd^{2+})およびアルミニウム(Al^{3+})である。

好ましい塩類は、有機酸膜またはアセチルアセトンのようなエノール化できるダージケトン膜のアニオン膜を含む。酢酸亜鉛のような直鎖の脂肪族酸塩類が特に好ましい。

本発明者らは特に、脂肪酸とジメチルメチル鉄酸塩との混合せは、該酸塩の各成分が医薬である芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルの0.5重量%より少ない割合で、該反応に触媒作用をもつとするととも、揮散が高くかつ炎度の低いポリエスチル膜を与えることを発見した。

(10)

使用できる2個アルコールの例としては、ローラーボリメチレングリコール膜、特に構造式 $HO(CH_2)_xOH$ (式中、xは2~10)をもつグリコール膜、分枝脂肪族ジオール膜例えは3,5-トリメチルヘキサン-1,6-ジオールおよびネオペンチルグリコール、ならびに脂肪族ジオール膜例えは1,4-ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンおよび2,2,4,4-テトラメチルシクロブタン-1,3-ジオールがある。エテレングリコールおよびブタンジオールが好ましく、特に前者が好ましい。

使用される触媒の量は、テレフタル酸ジメチルエステルの重量(または、もし他の酸膜が用いられるならば、その当量)に対する金属塩の重量に基づき計算すると、0.001~1%の範囲内、

(10)

好ましくは0.005~0.2%である。添加される第VII族化合物の量は好ましくは該金属塩とのモル比で1:1~2:1である。

該触媒をこれらの濃度で使用すると迅速な反応を達成することができる。さらに、本発明の多数の触媒を使用した場合の溶融ポリエステルの透明度は、例えば酢酸金属塩類のみおよび金属酸化物類に基づいたあたりの触媒系を使用する多数の方法から得られた高分子量ポリエステル類の透明度よりも良好であることが観察された。所望ならばさらに大量の該触媒を使用できるが、得られる反応速度における何らかのそれ以上の利益は該ポリエステル生成品における変色により相殺されるかもしれない。

あたりの反応条件を、該ビスクリコールエ

ステルまたはオリゴマーの製造および該ビスクリコールエステルまたはオリゴマーのその後に続く重結合のために用いてもよく、また複数の他の付加物を、例えばつや消し、安定化、着色および/または該高分子量ポリエステル生成品をさらに変性するために、該複数の反応の前、中または後で含ませてもよい。

本発明をつきの実施例によりさらに具体的に説明するが、実施例中「部」はすべて「重量部」を表わす。

輝度(し)および黄度(イ)は、ザ・マニユアル・アクティラーズ・エンジニアリング・アンド・エクイップメント・コーポレーションにより製作された機分離色計"カラーマスター(Colormaster)"を用いて決定した。

実施例 1

重合装置は、真空切換口、電気炉入口、かくはん棒、反応材料を仕込むための設備および揮発性微生物を除去するための設備をもつた金属製重合器皿からなつたものである。

該容器に窒素ガスを導入して真跡のすべての空気を除去し、ついで窒素ガスのふん団気のもと1.0部のテレフタル酸ジメチル、7.1部のエナレンクリコール、0.015部の酢酸二水塩および0.017部のジメチルメチル錫酸エステルを仕込んだ。該化合物を200℃に加熱し、該メタノールの蒸留が止るまで同温度に保持した。所要時間はほぼ1時間20分であつた。ついで1.5部の二氧化チタンを添加し、輝度を280で再算した。それから該容器内の圧力を30分間以上を要して

0.5-HPaの船体圧力に減圧し、加熱を280℃で1時間続けた。白色の重合反応生成物は、8.0タのポリマーを100mlの0-クロロフエノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1626の相対粘度をもつていた。輝度=806。黄度=170。

実施例 2

実施例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸亜鉛を0.037部の酢酸マンガン四水塩に代えまたジメチルメチル錫酸エステルの使用量を0.038部に増加した。0.5-HPa 船体圧力のもと280℃での加熱を1時間15分間行なつた。白色の重合反応生成物は、8.0タのポリマーを100mlの0-クロロフエノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1665の相対粘度を

もつていた。輝度=80.3。黄度=20。

実施例 3

実施例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸亜鉛の量を0.028部に増加しましたジメチルメタル酸ジエチルを0.019部のジエチルエチル酸ジエチルに代えた。0.5mmHg絶対圧力のもと280°Cでの加熱を49分間行なつた。白色の混合反応生成物は、80%のポリマーを100%の0-タロロフェノールに溶した溶液につき25°Cで測定された結果によると16.65の相対粘度をもつていた。輝度=80.3。黄度=20。

実施例 4-22

本発明による種々の触媒を試験するため、つきの複数の方法を用いた。

エステル交換は有効な遮蔽層をもつたガラス容

器
ラス

A, B両方法において、2.4部の二酸化チタンを、ついでもしや前しポリマーが所要ならば、この量で加えた。それから温度を280°Cに昇温した。放熱器内の圧力をついで30分間以上を要して0.5mmHg絶対圧力に減圧し、また加熱を試ガラス容器では285°Cで3時間または該ステール容器では1/2時間保つた。該混合反応生成物をデルーカナストローラーの上へ押出し、該固有粘度(I.V.)をもとにしあよびX線(二酸化チタンを加えなかつた場合)を測定した。

固有粘度は、0-タロロフェノールに溶した1%溶液にて25°Cで測定された相対粘度から算定した。

略号: Me=メチル, Et=エチル, iPr=イソプロピル, Ph=フェニル, Ac=アセテート, Acac=アセ

器内で行つた。テレフタル酸ジメチルおよびエチレングリコールを空氣のふん団氣のもとで該容器に該触媒とともに480:582:0.01-0.4部の比率で仕込んだ。該化合物を200°Cに加熱し、該メタノールの蒸留が止まるまで同温度に保持した。所要時間は概略2時間であつた。

2つの一般重合方法を用いた。方法Aにおいては、反応物の表面以下に設せきした遮蔽層入口をもと、該遮蔽層入口によりかくはんを行なうガラス混合重合容器を用いた。真空切換口および遮掩性材料のための遮蔽装置の設備ももつた。

方法Bにおいては、二重らせん金属かくはん組をもつたステンレススチール製オートクレーブを用いた。該ビス(エチレングリコール)エステルを該混合重合容器に仕込んだ。

44
45

デルアセトキート。

実施例 4-9

1組のポリマー組を方法Aにより0.015重量% (テレフタル酸ジメチルに基づく) の酢酸鉄(II)水塩と、種々の鉄化合物で製造した。結果を次表にまとめる。

実施例 番	触 化 合 物	重 量 1モル当 りのEA組	I V	L	Y
4	Me ₂ (Ph)P(O)OMe	2	0.48	85	9
5	Me ₂ (Ph)P(O)OMe	1	0.46	86	5
6	Me ₂ (Ph)P(O)OH	2	0.55	80	12
7	Me ₂ (Ph)P(O)OH	1	0.55	78	14
8	Me ₂ PhP(O)OH	2	0.55	78	15
9	Me ₂ PhP(O)OH	1	0.57	84	8

実施例 10-14

1組のポリマー組を方法Aを用い0.025重量%

46
47

(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸マンガンと、種々の鉱化合物で製造した。結果を次表にまとめる。

実施例 番	鉱化合物	1モル当り1モル 当りのモル 量	IV	L	Y
10	(EtO) ₂ P(O)Me	2	0.56	89	12
11	(iPrO) ₂ P(O)Me	1	0.48	81	21
12	Me(Pn)P(O)OMe	2	0.45	84	8
13	Me(Pn)P(O)OMe	1	0.56	86	12
14	Me ₂ P(O)OH	1	0.55	86	13

実施例 14-19

1組のポリマー類を方法Bを用い0.015重量% (テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸亜鉛二水塩と、種々の鉱化合物で製造した。結果を次表にまとめる。

実施例 番	鉱化合物	亜鉛1モル当り のモル数	IV	色
15	Me ₂ P(O)OH	1	0.79	白
16	Ph ₃ P(O)OH	2	0.76	-
17	(EtO) ₂ P(O)Et	2	0.76	-
18	(EtO) ₂ P(O)CH ₂ Ph	2	0.70	-
19	MePhP(O)OMe	2*	0.62	-

* 0.0055% 酢酸亜鉛により代えられた酢酸亜鉛

実施例 20-22

1組のポリマー類を方法Bを用い種々の量の金属鉱と、種々の鉱化合物で製造した。エステル交換を完了するに要する時間は、しかしながら、変化した、そして該時間を下表に示す。すべての場合、0.5%の二酸化チタンをつや消し剤として加えた。

実施例 番	鉱化合物	金属化合物	DMTCA に基づく金 属化合物の 重量%	金属1モル当 り1モル の鉱合 物の モル量	E.I. (エチル 交換) 時間(h)	IV
20	Me ₂ P(O)OH	Ac(AcO) ₃	0.036	3	1080	0.72
21	(EtO) ₂ P(O)Et	La(Ac) ₃	0.022	3	120	0.73
22	-	Od(Ac) ₂ 2H ₂ O	0.023	2	150	0.80

実施例 23

ポリマーを方法Bを用い0.015重量% (テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸亜鉛二水塩で、亜鉛1モル当り2モルの酢酸ジメチルで製造した。0.72の固有粘度をもつ白色ポリマーを得た。

特許出願人 イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・リミテド

代理人 弁理士 橋田義三

代理人 弁理士 鹿木光一

代理人 弁理士 宮崎賀次

4. 代理人
住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206号室
氏名 (6363) 弁理士 鹿木光一
住所同上
氏名 (6804) 弁理士 宮崎賀次

5. 連絡書類の目録

(1) 委任状及証文 各1通
(2) 優先権証明書及証文 各1通(追つて補充)
(3) 明細書 1通

手 続 業 正 善

昭和46年7月22日

特許庁長官 井 土 武 久 敏

1. 事件の表示

昭和46年特許第477046

2. 第1明の名称

ポリエスチル類の製造法

3. 指正をする者

事件との関係 出願人

住所

(イギリス) イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・リミテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206号室

氏名(イギリス) 井土 武 久 敏 三

5. 指正の対象

明細書の(発明の詳細な説明) 添付書類
別紙の通り

特開 昭46-5395 (イ)

6. 指正の内容

明細書中下記の箇所を指正する

頁	行	原文	訂正文
8	11	錫酸塩	錫酸エスチル
12	2	付加物	添加物
13	9	錫酸二水塩	錫酸二水和物
14	9	四水塩	四水和物
17	8	改修有	固有
18	5	二水塩	二水和物
19	下から2	二水塩	二水和物
21	下から8	二水塩	二水和物

以上

6. 指正の内容

別紙の通り

英 国 特 許 局

ロンドン市サウサンプトン・
ビルディングス 25番

1907年の特許及び意匠法第62条第3項の規定に基づき
商務省により会計検査院長官に代つて証明書に署名し、そ
れを発行することを認められた事務官として下記の名の私は、
添付書類は1970年4月22日イムペリアル・ケミカル・
インダストリーズ・リミテッドによりなされた1970年第
19286号の特許出願と併に提出された仮明細書の真の写
しであることをここに証明します。

1971年6月10日確認す。

シーエルナー (署名)